

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-44852
(P2000-44852A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

テマコード* (参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-214028

(22) 出願日 平成10年7月29日 (1998.7.29)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 高橋 茂樹

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 水島 龍馬

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

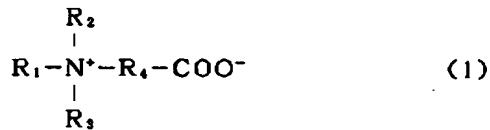
(57) 【要約】

【課題】 一般のインク特性を満足し、且つ60℃以上の高温で長期間保存後の安定性に優れたインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 色材により着色された有色ポリマー微粒子のポリマーエマルジョンからなり、ベタイン系化合物及び多価アルコールを含有すると共に尿素系化合物を6重量%以下含有するインクジェット記録用水系インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材により着色された有色ポリマー微粒子のポリマーエマルジョンからなり、下記式(1)で表されるベタイン系化合物及び多価アルコールを含有する*



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は同一の又は異なる水素原子、炭素数1～5の炭化水素基若しくはアミノ基が置換していてもよいアシル基を示し； R_4 は置換基が分岐していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を示す。)

【請求項2】 更にリン酸エステル塩を含有する請求項1記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項3】 更にグリセリルエーテル化合物又は一価アルコールの一種以上を含有する請求項1又は2記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項4】 上記尿素系化合物が尿素、メチル尿素、ジメチル尿素又はエチル尿素である請求項1～3の何れかに記載のインクジェット記録用水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般のインク特性を満足し、且つ60℃以上の高温で長期間保存後の安定性に優れたインクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】本出願人は、先に特開平9-183931号公報及び特開平9-286939号公報において、記録紙での耐水性や定着性の向上及びインクのプリンタヘッドへの焦げ付き防止等を目的として、ポリマー微粒子に色材を含浸させたポリマーエマルジョンからなるインクジェット用インクを提案した。斯かるインクによれば従来のインクジェット用インクが有していた低耐水性等の問題は解決される。しかし、インクジェット用インクに要求される種々※

*と共に尿素系化合物を6重量%以下含有するインクジェット記録用水系インク。

【化1】

※の性能は益々厳しいものになっており、更に高性能のインクが要求されている。特に、上記ポリマーエマルジョンからなるインクは、60℃以上の高温状態で長期間保存するとポリマー微粒子の安定性が低下する場合があることから、その高温保存安定性の更なる向上が望まれていた。

【0003】従って、本発明は、一般のインク特性を満足し、且つ60℃以上の高温で長期間保存後の安定性に優れたインクジェット記録用インクを提供することを目的とする。

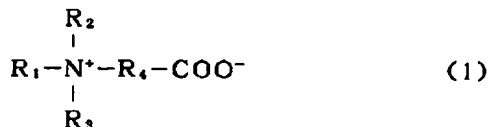
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリマーエマルジョンからなるインクに特定のベタイン系化合物と多価アルコールとを含有させ、且つ尿素系化合物の含有量を特定の量以下とすることによって上記目的が達成されることを知見した。

【0005】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記式(1)で表されるベタイン系化合物及び多価アルコールを含有すると共に尿素系化合物を6重量%以下含有するインクジェット記録用水系インクを提供することにより上記目的を達成したものである。

【0006】

【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は同一の又は異なる水素原子、炭素数1～5の炭化水素基若しくはアミノ基が置換していてもよいアシル基を示し； R_4 は置換基が分岐していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を示す。)

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用水系インク(以下、単に「インク」という)を、その好ましい実施形態について説明する。本発明のインクには、上記式(1)で表されるベタイン系化合物が含有されている。このベタイン系化合物を含有させることによって、高温で長期間保存後の安定性が極めて高くなり、ま

たインクに保湿効果が付与されて液安定性が向上し、更にインクの吐出性が高まる。

【0008】上記式(1)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 としては、好ましくは同一の又は異なるメチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基等が用いられる。 R_4 としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基及びブチレン基が用いられ、特に好ましくはメ

チレン基が用いられる。上記ペタイン系化合物としては、水に対する溶解性が高いものが特に好ましく用いられる。そのような化合物の例としては、N, N, N-トリメチルグリシン、 α -プロピオペタイン及び γ -ブチロペタイン等が挙げられる。特にN, N, N-トリメチルグリシンがインクの保湿性が良いため、吐出性が向上し、目詰まり防止性が良好となる。

【0009】上記ペタイン系化合物は、色材100重量部に対して10~500重量部、特に40~300重量部含有されていることが好ましい。含有量がこの範囲内

であれば十分な高温保存安定性が発現する。

【0010】本発明のインクには、尿素系化合物が6重量%以下、好ましくは4重量%以下含有されている。本発明者らの詳細な検討の結果、上記式(1)で表されるペタイン系化合物と尿素系化合物とを併用すると、インクに一層の保湿性が付与されて液安定性が一層向上するためインクの吐出性が一層高まることが判明したが、反面、上記ペタイン系化合物と尿素系化合物との併用によって60℃以上の高温でのインクの保存安定性が低下することも判明した。更に詳細な検討の結果、この高温保存安定性の低下は尿素系化合物の含有量が6重量%以下であれば実用に耐え得る程度になることが判明した。そこで、本発明においては、尿素系化合物の含有量を6重量%以下としたものである。上記併用の影響を全く受けないようにするために、尿素系化合物が含有されなくてもよい。また、尿素系化合物が2種以上含有される場合には、それらの合計の含有量が6重量%以下となるようにする。

【0011】尿素系化合物の例としては、脂肪族系尿素及び芳香族系尿素が挙げられ、脂肪族系尿素としては尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、トリメチル尿素、テトラメチル尿素、エチル尿素、ジエチル尿素、アセチル尿素、ピウレット、アラントイン等があり、芳香族系尿素としてはフェニル尿素、ベンジル尿素、N-エチル-N'-フェニル尿素、エトキシフェニル尿素、ジフェニル尿素、テトラフェニル尿素、ベンゾイル尿素等がある。但し、エチレン尿素は除く。特に、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素又はエチル尿素を上記ペタイン系化合物と、特定量以下でもって併用することが高温保存安定性の確保の点から好ましい。

【0012】上記ポリマーエマルジョンとしては、色材により着色された有色ポリマー微粒子のエマルジョンが用いられ、特に、水不溶性又は水難溶性色材を含浸させたポリマー微粒子のエマルジョンが用いられることが好ましい。本明細書において、「色材を含浸させた」とは、ポリマー微粒子中に色材を封入した状態及びポリマー微粒子の表面に色材を吸着させた状態の何れか又は双方を意味する。この場合、本発明のインクに配合される

色材はすべてポリマー微粒子に封入又は吸着されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、該色材がエマルジョン中に分散していてもよい。本発明の好ましい態様においては、上記インクは、水不溶性又は水難溶性色材が含浸されたポリマー微粒子の水系分散液(エマルジョン)からなり、且つ上記ペタイン系化合物を含有すると共に上記尿素系化合物を6重量%以下含有し、更に後述する多価アルコールを含有している。

【0013】上記色材としては、水不溶性若しくは水難溶性であって、上記ポリマーによって吸着され得る色材であれば特に制限なく用いられる。本明細書において、水不溶性若しくは水難溶性とは、20℃で水100重量部に対して、色材が10重量部以上溶解しないことをいい、溶解するとは、目視で水溶液表層または下層に色材の分離や沈降が認められないことをいう。上記色材としては、例えば、油性染料、分散染料等の染料や、顔料等が挙げられる。特に、良好な吸着・封入性の観点から油性染料及び分散染料が好ましい。

【0014】本発明に用いられる上記の各染料は、ポリマー微粒子に効率的に含浸される観点から、有機溶剤、例えば、ケトン系溶剤に2g/リットル以上、特に20~600g/リットル溶解することが好ましい。

【0015】上記色材は、十分な印字濃度の確保及びポリマー微粒子の安定性の確保の点から、本発明のインク中に1~30重量%、特に1.5~25重量%含有されることが好ましい。また、上記色材の含有量は、ポリマーの含有量との関係において、該ポリマーの重量に対して約10~200重量%、特に約25~150重量%であること好ましい。

【0016】上記ポリマーエマルジョンを形成するポリマーとしては、例えば、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー及びポリウレタン系ポリマー等を用いることが出来る。特に好ましく用いられるポリマーはビニル系ポリマー及びポリエステル系ポリマーである。以下、これらのポリマーについてそれぞれ説明する。

【0017】上記ビニル系ポリマーとしては、下記式(2)で表されるシリコンマクロマー並びにアクリルアミド及びメタクリルアミド系モノマー(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる一種以上の重合性モノマー(a)と、塩生成基を有する重合性不飽和モノマー(b)と、これらモノマーと共重合可能なモノマー(c)とをラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニル系ポリマーを用いることが、耐焦げ付き性が良好となる点で好ましい。

【0018】

【化3】



(2)

(式中、

X: 重合可能な不飽和基を示す。

Y: 二価の結合基を示す。

R: 水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。

Z: 少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。

n: 0又は1を示す。

m: 1~3の整数を示す。)

【0019】上記式(2)で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xは重合可能な不飽和基を示し、具体的には $CH_2=CH-$ 及び $CH_2=C(CH_3)-$ 等の基が挙げられる。Yは二価の結合基を示し、具体的には $-COO-$ 、 $-COOC_6H_5-$ (ここでbは1~5の数を示す)及びフェニレン基等が挙げられ、 $-COOC_6H_5-$ が好ましい。Rは水素原子;メチル基やエチル基等の低級アルキル基;フェニル基等のアリール基;メトキシ基等のアルコキシ基を示し、メチル基であることが好ましい。Zは少なくとも約500の数平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCという)でポリエチレン換算する。以下同じ〕を有する一価シロキサンポリマー部分を示し、好ましくは数平均分子量800~5000の一価のジメチルシロキサンポリマーである。nは0又は1であり、好ましくは1である。mは1~3の整数であり、好ましくは1である。

【0020】好ましいシリコンマクロマーとしては、本出願人の出願に係る特開平9-286939号公報の第5欄~第6欄の段落番号〔0016〕記載のもの等が挙げられ、特に好ましいものは同公報の第5欄~第6欄の段落番号〔0020〕記載のシリコンマクロマー〔チッソ(株)製のFM-0711(商品名)〕である。

【0021】上記アクリルアミド又はメタクリルアミド系モノマー〔以下「(メタ)アクリルアミド系モノマー」という〕としては、特開平9-286939号公報の第5欄40行~第7欄22行記載のもの等が用いられ、特にアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド(ダイアセトンアクリルアミド)、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ヘキシルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等のアクリルアミドモノマー、並びにメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルメタクリルアミド、

N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド等のメタクリルアミドモノマーを用いることが好ましい。

【0022】上記重合性不飽和モノマー(b)としては、特開平9-286939号公報の第7欄23行~第8欄29行記載のもの等が用いられ、特にカチオン性のモノマーとして、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等があり、具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類;N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類;N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートの如きアクリル酸又はメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類;2-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類;N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミドの如きジアルキルアミノ基を有するアクリルアミド又はメタクリルアミド類、あるいはこれらをハロゲン化アルキル(アルキル基の炭素数1から4)の如き公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。また、アニオン性のモノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等があり、具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等、又はそれらの無水物及び塩があり、不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等及びこれらの塩、その他2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩があり、不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスフェート、ジフ

エニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート等を用いることが好ましい。

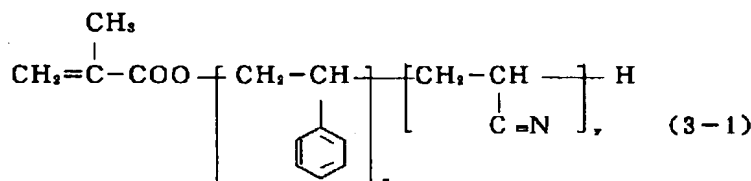
【0023】上記のモノマー(a)及び(b)と共重合可能なモノマー(c)としては、特開平9-286939号公報の第8欄30行～第9欄1行記載のもの等が用いられ、特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、2-メチルスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシル基含有*

*アクリレート及びメタクリレート；片末端に重合性官能基を有するビニル系ポリマーからなるビニル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリエステルからなるポリエステル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリウレタンからなるポリウレタンマクロマー、片末端に重合性官能基を有するポリアルキルエーテルからなるポリアルキルエーテルマクロマー等を用いることが好ましい。

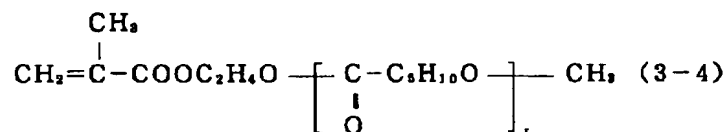
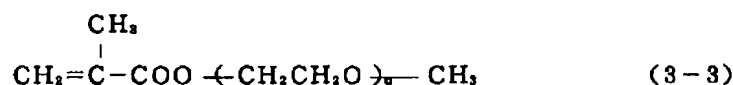
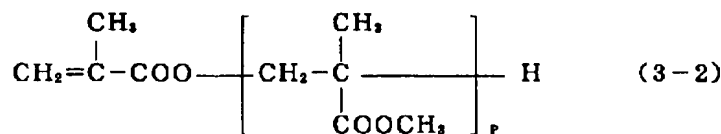
【0024】上記モノマー(c)としては、上記のものに限定されず、市販のラジカル共重合性モノマーを用いることもできる。特に、下記式(3-1)～(3-4)で表されるモノマーを一種以上使用することが、エマルジョンの保存安定性の点から好ましい。

【0025】

【化4】



(式中、xおよびyは、 $x/y=8/4 \sim 10/0$ で、重量平均分子量が1,000～10,000となる数を示す。)



(式中、p、q、rは、重量平均分子量が500～10,000となる数を示す。)

【0026】上記式(3-1)～(3-4)で表されるモノマーとしては市販品も使用することができる。例えば、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するスチレン及び/又はアクリロニトリル共重合体マクロマー〔東亜合成(株)製、AN-6、AS-6(商品名)〕、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するメタクリル酸メチル重合体マク

ロマー〔東亜合成(株)製、AA-6(商品名)〕、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリオキシエチレンマクロマー〔新中村化学(株)製、NKエステルM-90Gnew、同M-40Gnew、同M-20Gnew(商品名)〕、片末端にメタクリロイルオキシ基を有するポリエステルマクロマー〔ダイセル化学工業(株)製、FM4DX(商品名)〕等が

挙げられる。

【0027】上記ビニル系ポリマーを合成する場合には、上記モノマー(a)をモノマー全量に対して1~40重量%、上記モノマー(b)をモノマー全量に対して1~25重量%、上記モノマー(c)をモノマー全量に対して35~96重量%の割合で用いて共重合させることが好ましい。

【0028】上記ビニル系ポリマーは、特開平9-286939号公報の第9欄10~23行に記載の重合方法により得ることができ、特に溶液重合法により製造されることが好ましい。

【0029】共重合の際にはラジカル重合開始剤が用いられ、その例としては特開平9-286939号公報の第9欄24行~36行に記載のもの等が挙げられ、特に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサニルカルボニトリル)等のアゾ化合物を用いることが好ましい。これらのラジカル重合開始剤は、モノマー全量に対して0.001~2.0モル%、特に0.01~1.0モル%用いられることが好ましい。

【0030】共重合の際には、更に重合連鎖移動剤を添加しても良い。重合連鎖移動剤の具体例としては、特開平9-286939号公報の第9欄37行~第10欄10行に記載のもの等が挙げられ、特にメルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、 α -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペン*

*テンが50重量%以上のものが好ましい)等の不飽和環状炭化水素化合物；キサントゲン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環化合物等を用いることが好ましい。

【0031】このようにして得られるビニル系ポリマーの重量平均分子量(GPCでポリエチレン換算する。以下同じ)は、3,000~50,000であることが好ましい。

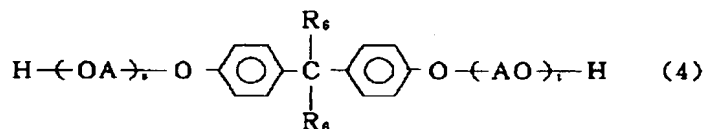
【0032】ポリエステル系ポリマーとしては、JISK0070に基づく酸価が3~100KOHmg/gのものが好ましく用いられる。上記酸価が3KOHmg/gに満たないと、色材を安定に含浸させたポリマーエマルジョンが得られない場合があり、100KOHmg/gを超えると、インクの耐水性が劣る場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。上記酸価は、より好ましくは3~90KOHmg/g、更に好ましくは30~80KOHmg/g、特に好ましくは50~70KOHmg/gであることが、エマルジョン形成性及び安定性が向上する点で良好な結果をもたらす。

【0033】上記ポリエステル系ポリマーは、その数平均分子量が好ましくは500~100000、更に好ましくは1000~50000、一層好ましくは1500~30000、更に一層好ましくは2000~15000であることが、プリンタヘッドへの焦げ付きや印刷後のインクの耐水性及び耐擦過性、並びにエマルジョン形成性の点から好ましい。

【0034】上述の好ましい物性を有するポリエステル系ポリマーとしては、例えば下記式(4)で表されるジオール成分から誘導される単位をポリエステル鎖中に含むものが挙げられる。特に、下記式(4)で表されるジオール成分〔以下、(a)成分という〕と、多価カルボン酸及び/又はその誘導体〔以下、(b)成分という〕とを共縮重合して得られたものが好ましい。

【0035】

【化5】



(式中、 R_s は炭素数1~4のアルキル基を示し、Aは炭素数2~4のアルキレン基を示し、s及びtは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつs+tの平均値は2~10である。)

【0036】上記(a)成分である上記式(4)で表されるジオール成分は、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、特にビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物が好ましい。

【0037】上記(b)成分である多価カルボン酸及び/又はその誘導体は、例えば多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれ

る一種以上が用いられる。

【0038】上記多価カルボン酸としては、二価以上のカルボン酸が用いられる。また、これら多価カルボン酸の低級アルキルエステルとしては、炭素数1~4のアルキルエステルが用いられる。就中、上記多価カルボン酸として、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ダイマー

酸等の二価のカルボン酸、又は1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、無水トリメリット酸を用いることが好ましい。

【0039】上記ポリエステル系ポリマーは、上記ジオール成分と、多価カルボン酸及び／又はその誘導体とを共縮重合して得られる。この共縮重合方法に特に制限はなく公知の方法が用いられる。上記(a)成分と上記(b)成分とのモル比は、上記(a)成分1モルに対して上記(b)成分が0.01~1.4モル、特に0.1~1.2モルが好ましい。

【0040】上記ポリエステル系ポリマーのうち、上記式(4)で表されるジオール成分〔上記(a)成分〕と、無水トリメリット酸〔以下、(b)'成分ともいう〕と、無水トリメリット酸以外の多価カルボン酸及び／又はその誘導体〔以下、(b)''ともいう〕とを共縮重合して得られたポリエステル系ポリマー（以下、ポリエステルAという）が好ましい。

【0041】上記(b)'成分を用いることにより、エマルジョンの形成性、安定性及び色材の吸着量が向上する。上記ポリエステルA中での無水トリメリット酸の結合形態は、無水トリメリット酸中の環状無水部位が開環し、ポリエステル鎖中に組みこまれている状態である。トリメリット酸そのものではなく、その酸無水物を用いることにより、特にポリエステル合成時の高反応性及びエマルジョンの高形成性という効果が奏されるために好ましい。

【0042】上記ポリエステルAに用いられる上記(b)''成分としては、上述した上記ポリエステルに用いられる上記(b)成分から、無水トリメリット酸を除いたものを用いるのが好ましい。

【0043】上記ポリエステルAにおける共縮重合成分である、上記(a)成分と上記(b)'成分と上記(b)''成分とのモル比は、(a)成分1モルに対して、(b)'成分が0.05~0.7モル、特に0.1~0.5モルが好ましい。上記(b)''成分は0.3~1.2モル、特に0.5~1.1モルが好ましい。

【0044】上記ポリエステルA成分に、更にダイマー酸を加えて共縮重合して得られたポリエステル系ポリマーも好ましい。上記ダイマー酸は、不飽和脂肪酸2分子の重合反応により合成された物質であり、例えば、非環式ダイマー酸、単環式ダイマー酸、二環式ダイマー酸があり、これら一種以上を適宜組合せて用いられる。市販品ではユニダ임22（商品名、ユニオンキャップ社製）、ハリダイマー（商品名、播磨化成社製）が使用できる。上記ダイマー酸を用いることにより、エマルジョンの形成性、安定性が向上し、色材が含浸され易くなる。エマルジョンの形成性、安定性の更なる向上の点から非環式ダイマー酸が特に好ましい。

【0045】上記ダイマー酸は、上記(a)成分1モルに対して0.001~0.7モル、特に0.01~0.5

モルが好ましい。他の好ましい成分比率は上記した通りである。

【0046】上記ポリエステル系ポリマーは、ガラス転移点（以下、Tgという）が20℃以上が好ましく、特に、50~150℃が好ましい。また、圧電素子を用いたインクジェット方式では20℃以上、熱エネルギーを用いたインクジェット記録方式では30℃以上が好ましい。これらの好ましい範囲を外れると、上記ポリエステル系ポリマーがプリンタのノズルで固化し易く、ノズルが詰まる場合がある。また、印字した紙を重ねるとインクの紙写りが起こる場合がある。なお、Tgは示差走査熱量計（以下、DSCという）で測定される。

【0047】上述した各種ポリマーは、十分な印字濃度の確保及び蒸発に伴うインクの増粘やポリマー微粒子の凝集に起因するプリンタヘッドの目詰まり防止の点から、本発明のインク中に固形分として1~30重量%、特に2~20重量%含有されることが好ましい。

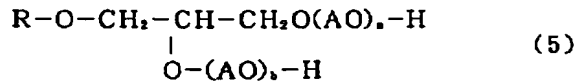
【0048】本発明のインクには多価アルコールが含まれている。この多価アルコールは湿潤剤として用いられるものであり、その例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びグリセリン並びにそのエーテル類等が挙げられる。これらの多価アルコールは、保湿性及び初期吐出安定性の向上の点から、色材100重量部に対して50~1000重量部、特に100~500重量部含有されることが好ましい。

【0049】本発明のインクは、水（望ましくはイオン交換水）を媒体とし、その配合量は、好ましくは50~98重量%、更に好ましくは55~95重量%、一層好ましくは60~90重量%である。

【0050】本発明のインクには、印字ヘッドのフェイス面の汚れに起因するインク吐出不良の防止及びインク液滴の着弾位置の精度向上を目的として、上述の成分の他に、アルキルリン酸塩及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等のリン酸エステル塩を含有させることが好ましい。これらのリン酸エステル塩は、モノエステル塩又はジエステル塩であることが好ましく、特にジエステル塩であることが好ましい。上記アルキルリン酸塩におけるアルキル基の炭素数は8~18が好ましい。また、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩におけるアルキル基の炭素数も同様に8~18が好ましく、オキシエチレン基の付加モル数は0~20モルが好ましい。リン酸エステル塩の含有量は、色材のヘッドへの焦げ付きによるインク吐出不良の防止及びインク液滴の着弾位置の精度向上の点から、色材100重量部に対して0.01~50重量部、特に0.1~40重量部であることが好ましい。

【0051】また、本発明のインクに、下記式(5)で表されるアルコキシプロパンジオール若しくはそのオキ

シアルキレン誘導体又はグリセリルエーテルを含有させることも好ましい。特に好ましいものはグリセリルエーテル（アルキル基の炭素数 1～10 のもの）である。また、一価のアルコールを含有させることも好ましい。特に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、オクチルアルコール等が好ましい。更に、これら一価アルコールと上述のアルコキシプロパンジオール又はそのオキシアルキレン誘導体と*



（式中、Rは炭素数 1～10 のアルキル基を示し、Aは炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、a及びbは両者の和が 0～10 となるような数を示す。）

【0053】更に、本発明のインクに、従来公知の各種添加剤、例えば、分散剤、シリコン系等の消泡剤、表面張力調整剤、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル及びシアノアクリレート等の紫外線吸収剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤を配合させてもよい。

【0054】上記分散剤は、ポリマー微粒子の小粒径化やエマルジョンの安定性等の点から、本発明のインク中に、通常 0.01～10 重量%含有されることが望ましく、0.05～5 重量%配合されることが更に望ましく、0.1～1 重量%配合されることが更に一層望ましい。

【0055】上記消泡剤は、本発明のインク中に 0～2 重量%、特に 0.001～2 重量%、とりわけ 0.005～0.5 重量%配合されることが好ましい。消泡剤の量が 2 重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際にインク内ではじきが発生し、印字品質の低下が起こる場合がある。

【0056】上記表面張力調整剤としては、上述のシリコン系消泡剤や、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤を使用することができる。特に、シリコン系消泡剤や、アルキルフェノールのエチレンオキサイド化合物、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を用いることが泡の発生の抑制、インクの表面張力の調整のしやすさ、及びインク吐出性、にじみが少ない、印字濃度ムラがない等の点で好ましい。これら表面張力調整剤は、印字品質やインクの液安定性等の点から、本発明のインク中に 0.005～15 重量%含有されることが望ましい。

【0057】本発明のインクは、インクの滲み及び印字品質の低下の防止並びにプリントヘッドノズルからのインク漏れ防止の点から、その 20℃における表面張力が、25～65 mN/m、特に 28～50 mN/mであることが好ましい。上記表面張力は、協和界面科学

*を併用してもよい。これらの成分の含有量は、印字ヘッドのフェイス面の汚れ防止及びインクの紙への浸透性促進の点から、色材 100 重量部に対してそれぞれ 0.01～50 重量部、特に 0.1～40 重量部であることが好ましい。

【0052】

【化 6】

定することができる。

【0058】本発明のインクは、インクジェットプリンタで用いたときの吐出の安定性の点から、その 20℃における粘度が、0.5～8 mPa・sec、特に 1～5 mPa・secであることが好ましい。上記粘度は、（株）東京計器製の E 型粘度計（VISCONIC ELD）又は、（株）ニッカトー東京支社製の回転振動式粘度計（ビスコメイト VM-100）により測定することができる。

【0059】次に、本発明のインクの好ましい製造方法について説明する。まず、有機溶媒中に上記ポリマーと上記色材とを添加する。次いで、得られた溶液又は分散液に、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加え、上記ポリマー中の塩生成基をイオン化する。次いで、得られた混合物に水を加える際に、公知の乳化方法を用いて乳化する。その乳化方法の例としては、マイクロフルイダイザー等の乳化機を用いる方法や転相乳化法等がある。その後、系を減圧下に加熱することにより該乳化物から上記有機溶媒を留去させる。これにより、上記色材を含浸させたポリマーの微粒子のエマルジョンが得られる。

【0060】上記エマルジョン調製の際に、色材と共に各種の疎水性の安定化剤を上記水不溶性有機溶媒に溶解させておくことで、上記ポリマー中に該安定化剤を封入させることも出来る。安定化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、上述したベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、サリチル酸エステル及びシアノアクリレート等の紫外線吸収剤；ヒンダードフェノール系、アミン系等の 1 次酸化防止剤；リン系、硫黄系等の 2 次酸化防止剤；ヒンダードアミン系等の紫外線安定化剤等を用いることが出来る。

【0061】このようにして色材を含浸させたポリマー微粒子のエマルジョンに、上記ベタイン系化合物を含有させ、更に上記尿素系化合物を 6 重量%以下含有させるか又は該尿素系化合物を含有させず、更に必要に応じてその他の成分を添加・分散させることによって、本発明のインクが得られる。

（株）製の自動表面張力計（CBVP-Z 型）により測

【0062】本発明のインクの調製に際しては、粗大粒子を除去することが好ましい。例えば、調製後のインクをフィルターにより加圧濾過或いは遠心分離器で処理して、好ましくは2000nm以上、更に好ましくは1000nm以上、一層好ましくは500nm以上の粒子を除去することにより、目詰まりのないインクが得られる。

【0063】このようにして得られたポリマーエマルジョン及び最終的なインクのpHは、エマルジョンの安定性を確保する為に5～12、好ましくは5.5～10とすることが好ましい。

【0064】本発明のインクは、インクジェット記録用のインクとして使用されるものであるが、その他のインクとして、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

【0065】

【実施例】例中の「%」は特記しない限り重量基準である。

【0066】〔製造例1〕攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20g、重合性不飽和モノマーとして、表1の初期仕込みモノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を充分行った。一方、滴下ロート中に、表1の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤とメチルエチルケトン60gと、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.2gとを充分窒素置換を行った後に仕込んだ。窒素雰囲気下、反応容*

*器内の混合液を攪拌しながら65℃まで昇温させ、滴下ロート中の混合液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下が終了して2時間後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.1gをメチルエチルケトン5gに溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることによりビニル系ポリマー溶液を得た。

【0067】得られたビニル系ポリマー溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離した。このビニル系ポリマーの重量平均分子量及びTgを、GPC(溶媒:テトラヒドロフラン)及びDSCを用いてそれぞれ測定したところ、約10,000及び180℃であった。

【0068】上記で得られたビニル系ポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたビニル系ポリマー5gに、トルエン25g及びVail Fast Blue 2606〔オリエント化学(株)製〕5gを加えて完全に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を2g加えてビニル系ポリマーの塩生成基を一部中和した。次いで、イオン交換水300gを加え、攪拌した後、マイクロフルイダイザー(マイクロフルイダイザー社製)を用いて、8500psiで30分間乳化した。得られた乳化物を減圧下60℃でトルエンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、疎水性染料を含浸させたビニル系ポリマー微粒子のエマルジョン(平均粒径;98nm、固形分濃度;10%)を得た。

【0069】

【表1】

製 造 例 1		部
初期仕込みモノマー 及び重合連鎖移動剤	メチルメタクリレート	13
	ヒドロキシエチルメタクリレート	1
	メタクリル酸	3
	シリコーンマクロマーFM-0711	2
	スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6	1
	メルカプトエタノール	0.3
滴下モノマー及び 重合連鎖移動剤	メチルメタクリレート	52
	ヒドロキシエチルメタクリレート	4
	メタクリル酸	12
	シリコーンマクロマーFM-0711	8
	スチレンアクリロニトリルマクロマーAN-6	4
	メルカプトエタノール	1.2

【0070】〔実施例1及び2並びに比較例1〕製造例1で得られたビニル系ポリマー微粒子のエマルジョンを下記配合で各成分を混合し、得られた分散液を0.2μ※

〔実施例1の配合〕

- ・製造例1で得られたエマルジョン(固形分) 12g
- ・N, N, N-トリメチルグリシン 10g
- ・ジエチレングリコール 5g
- ・エレクトロストリッパーF〔商品名、花王(株)製〕 1g

※mのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して水系インクをそれぞれ得た。

【0071】

17

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム塩)

・イオン交換水

18

72 g

【0072】

〔実施例2の配合〕

・製造例1で得られたエマルジョン (固形分)	10 g
・ α -プロピオベタイン	10 g
・尿素	4 g
・ジエチレングリコール	5 g
・ジアルキルリン酸ナトリウム塩 (アルキル基の炭素数8)	1 g
・イオン交換水	70 g

【0073】

〔比較例1の配合〕

・製造例1で得られたエマルジョン (固形分)	10 g
・尿素	8 g
・ジエチレングリコール	5 g
・n-ブチルアルコール	2 g
・アセチレノールEH	1 g
・イオン交換水	74 g

【0074】〔実施例3〕ポリオキシプロピレン (2, 2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン1050 g、非環式ダイマー酸化合物30%及び単環式ダイマー酸化合物10%を含有するダイマー酸混合物90 g、フマル酸270 g、無水トリメリット酸120 g、ハイドロキノン1.5 gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取り付けた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて210℃にて攪拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM E28-67に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が100℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステルは淡黄色の固体であり、DSCによるT_gは58℃であった。また、JIS K0070に基づく該ポリエステルの酸価は53 KOH mg/gであり、数平均分子量 (GPCでポリスチレン換算) は5,500であった。次に、上記ポリエステル150 g、油性染料 (オリエン

20 *N500 gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂置換後、攪拌して上記ポリエステル及び油性染料をテトラヒドロフランに完全溶解させた。引き続き、ジメチルエタノールアミン13.90 g及び水酸化ナトリウム1.13 gを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、960 gのイオン交換水、3 gのナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩 (HLB値8.51) 及び50 gのN, N, N-トリメチルグリシンからなる混合水溶液を滴下して攪拌した後、減圧下で40℃に加熱してテトラヒドロフランを除去して、N, N, N-トリメチルグリシン8%を含有し

30 且つ色材 (油性染料) を含浸させたポリエステル微粒子のエマルジョン (平均粒径; 20 nm、固形分濃度; 20%) を得た。このエマルジョンを用いて下記配合で各成分を混合し、得られた分散液を0.2 μ mのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去して水系インクを得た。

・上記エマルジョン (固形分)	20 g
(N, N, N-トリメチルグリシン8 g含有)	
・ジエチレングリコール	5 g
・グリセリン	2 g
・ジアルキルリン酸ナトリウム塩 (アルキル基の炭素数8)	1 g
・イオン交換水	72 g

【0075】〔実施例4及び比較例2〕実施例3において、50 gのN, N, N-トリメチルグリシンに代えて、50 gの γ -プロピオベタイン及び4 gの尿素を用い (実施例4)、50 gのN, N, N-トリメチルグリシン及び8 gの尿素を用いる (比較例2) 以外は実施例1と同様にしてインクを得た。

【0076】〔性能評価〕実施例及び比較例で得られたインクについて下記の方法で耐水性、印字濃度及び高温

保存安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【0077】＜耐水性＞PPC用再生紙 (日本加工製紙 (株) 社製) にベタ印字し、1時間以上放置した後、静水中に垂直に10秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室内にて自然乾燥させた後、印字されていない白色部の光学濃度をマクベス濃度計RD918 (マクベス社製) で測定し、耐水性を下記の基準で評価した。

◎: 白色部の光学濃度が浸漬前の96%以上

○：白色部の光学濃度が浸漬前の90%以上96%未満
 ×：白色部の光学濃度が浸漬前の90%未満

【0078】＜印字濃度＞PPC用再生紙〔日本加工製紙（株）社製〕にベタ印字し、室内にて24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定し、下記の基準で評価した。

◎：反射濃度が1.2以上

○：反射濃度が1.0以上1.2未満

×：反射濃度が1.0未満

【0079】＜高温保存安定性＞インクを60℃の恒温 10
 室に3ヶ月間入れ、その前後のポリマー粒子の粒径分布*

*をコールターカウンターで測定して、高温保存安定性を評価した。

◎：粒径分布の変化が全くなく、単分散系で平均粒径が100nm以下

○：粒径分布の変化が微妙にあるが、単分散系で平均粒径が100nm以下

△：粒径分布が変化し、2ピーク以上の分布をもつ多分散系で平均粒径が200nm以下

×：液底に凝集沈澱物が発生

【0080】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例2
耐水性	○	○	○	○	○	○
印字濃度	○	○	△	○	○	△
高温保存安定性	◎	○	×	◎	○	×

【0081】表2に示す結果から明らかなように、実施例1～4のインク（本発明品）は、耐水性及び印字濃度が高く、しかも高温保存安定性に優れていることが判る。特に、尿素が含有されていない実施例1及び3のインクは高温保存安定性に極めて優れていることが判る。これに対して比較例1及び2のインクは高温保存安定性※

※に劣るものであることが判る。

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、一般のインク特性を満足し、且つ60℃以上の高温で長期間保存後の安定性に優れたインクジェット記録用インクが提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 會田 健二
 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
 社研究所内

Fターム(参考) 4J039 AD05 AD09 AD10 AD12 AD23
 AE04 AE06 AE07 AE11 BC10
 BC11 BC13 BC32 BC37 BE01
 BE22 CA06 EA42 EA44 EA46
 GA24